

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-212252

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 77/00

識別記号

庁内整理番号  
6820-4 J

⑯ 公開 昭和57年(1982)12月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ 耐塩化カルシウム性ポリアミド組成物

タム工場内

⑯ 特 願 昭56-97536

出口隆一

⑯ 出 願 昭56(1981)6月25日

宇部市大字小串1978番地の6号  
部興産株式会社宇部カプロラク  
タム工場内

⑯ 発明者 松岡康博

⑯ 出願人

宇部興産株式会社

宇部市大字小串1978番地の6号  
部興産株式会社宇部カプロラク

宇部市西本町1丁目12番32号

### 明細書

#### 1. 発明の名称

耐塩化カルシウム性ポリアミド組成物

#### 2. 特許請求の範囲

(a) ナイロン6または6.6を6.5~9.5重量部  
および

(b) ナイロン12, 11, 6.10および6.12  
から選ばれるナイロンを3.5~5重量部からなる  
ことを特徴とする耐塩化カルシウム性ポリアミド  
組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐塩化カルシウム性に優れた新規ポ  
リアミド組成物に関するものである。

ポリアミドは、広い範囲の工業的用途を有して  
おり、そのうちナイロン6, 6.6は、例えはラジ  
エターナンク、フューエルストレーナー、コネク  
ター、パワースティアリングオイルタンクなどの  
自動車部品としても広く使用されている。

しかし、ポリアミド、特にナイロン6, 6.6は、  
比較的高い温度で塩化カルシウムと接触すると、

その成形品にクラックが生じる恐れがある。

従って、ポリアミド特に自動車部品に使用され  
るナイロン6, 6.6には、道路の凍結防止剤とし  
て用いられる塩化カルシウムに対し、優れた耐性  
を有することが要望される。

本発明者らは、耐塩化カルシウム性ポリアミド  
組成物を開発することを目的とし、鋭意研究を行  
なった。その結果、ナイロン6または6.6に、ナ  
イロン12, 11, 6.10または6.12を特定量  
配合したポリアミド組成物は、極めて優れた耐塩  
化カルシウム性を有することを知見し、本発明に到  
達した。

すなわち本発明は、(a) ナイロン6または6.6  
を6.5~9.5重量部、および(b) ナイロン12,  
11, 6.10および6.12から選ばれるナイロン  
を3.5~5重量部からなる耐塩化カルシウム性に  
優れたポリアミド組成物を提供するものである。

本発明におけるナイロン6または6.6は、余り  
相対粘度が低いと成形品の機械的強度が低下する  
ため、相対粘度が(JIS-K-6810, 以下同様)

2.2 以上、特に 3~5 のものがよい。一方、ナイロン 1.2, 1.1, 6.1.0 または 6.1.2 は、通常 1.8~5 の相対粘度を有するものが使用される。

これらナイロンは、ナイロン 6 または 6.6 を 6.5~9.5 重量部好ましくは 7.0~9.0 重量部、ナイロン 1.2, 1.1, 6.1.0 および 6.1.2 から選ばれるナイロンを 3.5~5 重量部好ましくは 3.0~1.0 重量部の範囲になるように配合される。ナイロン 1.2, 1.1, 6.1.0 または 6.1.2 の配合量が、前記下限値より少ないと、成形品の耐塩化カルシウム性が改善されず、またその配合量が前記上限値より多い場合には、組成物の成形が困難で、成形物に銀条現象が生じる。

なお、ナイロン 6 または 6.6 と、ナイロン 1.2, 1.1, 6.1.0 または 6.1.2 とは相溶性が悪く、両者を溶融混練した場合粗状にならず、ペレット化するのが難かしい。従って、ナイロンの配合は、ナイロン 6 または 6.6 のポリマーべレットと、ナイロン 1.2, 1.1, 6.1.0 または 6.1.2 のポリマーべレットとを、ドライブレンドすることにより

類のものが有用で、その金属塩の金属種としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛などが挙げられる。

また本発明の組成物は、目的に応じて染料、顔料、充填剤、核剤、繊維状物、可塑剤、滑剤、発泡剤、耐熱剤、耐候剤および難燃剤などを適量添加してもよい。

本発明では、前記のようにナイロン 6 または 6.6 のポリマーべレットと、ナイロン 1.2, 1.1, 6.1.0 または 6.1.2 のポリマーべレットとを、ドライブレンドした後、樹脂温度、225~300°C、射出圧力 300~800 kg/cm<sup>2</sup>、金型温度 50~80°C の条件で射出成形することにより、成形品を得ることができる。また、圧縮成形などの公知の成形法にも適用することができる。

本発明のポリアミド組成物は、ナイロン 6, 6.6 の一般物性が大きく損なわれることなく、耐塩化カルシウム性に極めて優れているため、特に自動車部品としての用途に適する。

次に、本発明の実施例および比較例を挙げる。

行なうのが好ましい。

本発明において、ナイロン 6 を用いたポリアミド組成物はナイロン 6 単体に比較し、耐衝撃強度がやや低下する傾向にある。従って本発明では、特にナイロン 6 を用いる場合に耐衝撃強度の低下を防止するため、エチレン系共重合体を、1.00 重量部のナイロン 6 当り、1~3.0 重量部配合することもできる。このエチレン系共重合体は、エチレン、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボンおよび不飽和カルボン酸金属塩のモノマー単位からなる共重合体であり、たとえば、特公昭 54-4743 号公報に記載の方法に従って製造することができる。不飽和カルボン酸エステルとしては、炭素数 3~8 個を有する不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、1-エチルアクリル酸などの低級アルキルエステルが好ましく、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ブチル、1-エチルアクリル酸メチルなどが挙げられる。また不飽和カルボン酸としては、前記種

#### 実施例 1

5 ガロン缶に、相対粘度 3.6 を有するナイロン 6 のペレット（商品名：UBEナイロン 1022B）8.0 重量部と、相対粘度 2.5 を有するナイロン 1.2（商品名：UBE 3024B）2.0 重量部を入れ、5 分間缶を回転させた。

得られた混合ペレットを、

シリンドー温度：210°C（ホッパー側）-

240°C-240°C-

（ノズル側）

金型温度：80°C

射出圧力：700 kg/cm<sup>2</sup>（1 次圧）- 650

kg/cm<sup>2</sup>（2 次圧）- 150 kg/cm<sup>2</sup>

（背圧）

成形時間：10 秒（射出）- 30 秒（冷却）- 3 秒（中間）

スクリュー回転数：77 rpm

の各条件で射出成形し、長さ 5 インチ、幅 1/2 インチおよび厚味 1/8 インチのテストピースを得た。

このテストピースの中央に、塩化カルシウム飽和水溶液を含浸させた10度角の涙紙をのせ、

室温に6.5時間→-30°Cに4時間→室温に0.5時間→80°Cに4時間→室温に0.5時間→-30°Cに4時間→室温に0.5時間→70°C(相対湿度90%)、なお、その他の工程では湿度コントロールを行なっていない。)に3時間→室温に0.5時間、

の各放置を1サイクルとする処理を連続10サイクル行なった。その結果、テストピースには全くクラックの発生は認められなかつた。

#### 実施例2, 3

ナイロン6と12のペレットの配合割合を、実施例2ではナイロン6のペレット85重量部、ナイロン12のペレット15重量部に、また実施例3ではナイロン6のペレット70重量部、ナイロン12のペレット30重量部に、各々変えた他は、実施例1と同様の操作で実験を行なつた。

#### 比較例1

ナイロン6単味を用い、実施例1と同様の操作

で実験を行なつた。

#### 実施例4

5ガロン缶に、相対粘度3.4を有するナイロン6のペレット74重量部、相対粘度2.5を有するナイロン12のペレット20重量部、およびエチレン95.0モル%、メタクリル酸メチル0.3モル%、メタクリル酸2.3モル%、メタクリル酸のマグネシウム塩2.1モル%およびナトリウム塩0.4%のモノマー単位からなるエチレン系共重合体6重量部を入れ、3分間缶を回転させた。

得られた混合ペレットを、シリンドー温度を220°C(ホッパー側)-250°C-260°C-260°C(ノズル側)とした他は、実施例1と同じ条件で射出成形した。次いで、得られた長さ5インチ、幅1/2インチおよび厚味1/8インチのテストピースを用い、実施例1に示した各放置を1サイクルとする処理を連続10サイクル行なつた。

#### 実施例5

ナイロン6のペレットの配合量を68重量部に

エチレン系共重合体の配合量を12重量部に変えた他は、実施例4と同様の操作で実験を行なつた。

第1表に、実施例1～5および比較例1におけるテストピースのクラック発生の有無と一般物性を示す。

表 1

第1表 物性表									
ガラス化温度(℃)		クラックの発生の有無		引張り強度 破壊伸び (kg/cm <sup>2</sup> ) (%)		曲げ強度 曲げ剛性 (kg/cm <sup>2</sup> ) (kg/cm <sup>3</sup> )		アイソフロ 性状 (kg/cm <sup>2</sup> ) (kg/cm <sup>3</sup> )	
ナイロン6 +ナイロン12 共重合体	0	なし	なし	650	20.0以上	22.100	890	22.600	5.7
1	6.0	0	なし	660	+	25.100	910	25.500	5.9
2	8.5	1.5	なし	680	+	25.100	910	25.500	5.9
3	7.0	3.0	なし	620	+	21.600	650	22.100	5.0
4	7.4	2.0	なし	610	+	—	650	21.700	1.1.0
5	6.6	2.0	なし	540	+	—	740	18.000	2.2.1
比較例1	10.0	0	なし	2.710-4.0K クラック発生	720	+	24.500	10.050	22.000

※: 滴定状態のテストピースを用いたASTM法によって測定。  
また、一印は、測定していないことを示す。

## 実施例 6 ~ 8

ナイロン 12 に代えて、相対粘度 1.85 を有するナイロン 11 (実施例 6'), 相対粘度 2.65 を有するナイロン 6.10 (実施例 7), 相対粘度 2.76 を有するナイロン 6.12 (実施例 8) を、各々 2.0 重量部用いた他は実施例 1 と同様の操作で実験を行なった。

その結果、いずれのテストピースにも、10 サイクル目までの処理において、全くクラックの発生は認められなかつた。

## 実施例 9

5 カロン缶に、相対粘度 3.55 を有するナイロン 6.6 のペレット (商品名: UBEナイロン2026B) 8.0 重量部と、相対粘度 2.5 を有するナイロン 12 のペレット (商品名: UBEナイロン3024B) 2.0 重量部を入れ、3 分間缶を回転させた。

得られた混合ペレットを、

シリンダー温度: 240°C (ホッパー側) - 270°C - 270°C - 280°C (ノズル側)

た。

## 比較例 2

ナイロン 6.6 単味を用い、実施例 9 と同様の操作で実験を行なつた。

第 2 表に、実施例 9 ~ 11 および比較例 2 におけるテストピースのクラック発生の有無と一般物性を示す。

金型温度: 80°C

射出圧力: 700 kg/cm<sup>2</sup> (1 次圧) - 650 kg/cm<sup>2</sup>

(2 次圧) - 100 kg/cm<sup>2</sup> (背圧)

成形時間: 10 秒 (射出) - 30 秒 (冷却) - 3 秒 (中間)

スクリュー回転数: 77 rpm

の各条件で射出成形し、長さ 5 インチ、幅 1/2 インチおよび厚味 1/8 インチのテストピースを得た。

このテストピースを用い、実施例 1 に示した各放置を 1 サイクルとする処理を連続 10 サイクル行なつた。その結果、テストピースには全くクラックの発生は認められなかつた。

## 実施例 10, 11

ナイロン 6.6 と 12 のペレットの配合割合を、実施例 10 ではナイロン 6.6 のペレット 8.5 重量部、ナイロン 12 のペレット 1.5 重量部に、また実施例 11 ではナイロン 6.6 のペレット 9.0 重量部、ナイロン 12 のペレット 1.0 重量部に、各々えた他は、実施例 9 と同様の操作で実験を行な

実験番号	クラック発生の有無		引張り强度 kg/cm <sup>2</sup>	伸び率 %	引張り伸長率 kg/cm <sup>2</sup>	引張り伸長率 kg/cm <sup>2</sup>	引張り伸長率 kg/cm <sup>2</sup>
	実施例 9 ナイロン 6.6 + 12	実施例 10 ナイロン 6.6 + 12					
実施例 9	0	2.0	27.700	10.0	24.400	4.5	
実施例 10	0.5	1.5	7.90	11.0	2.6400	4.7	
実施例 11	9.0	1.0	8.00	7.0	2.6200	4.5	
比較例 2	10.0	0	3.747 kg/cm <sup>2</sup>	7.80	4.0	3.0000	4.0
				1.100		2.9000	

注: 比較状態のテストピースを用いた ASTM 法によつて測定。

実施例 1.2 ~ 1.4

ナイロン 1.2 に代えて、相対粘度 1.85 を有するナイロン 1.1 (実施例 6)、相対粘度 2.65 を有するナイロン 6.1.0 (実施例 7)、相対粘度 2.76 を有するナイロン 6.1.2 (実施例 8)を、各々 2.0 重量部用いた他は、実施例 9 と同様の操作で実験を行なった。

その結果、いずれのテストピースには、10 サイクル目までの処理において、全くクラックの発生は認められなかった。

特許出願人 宇部興産株式会社